

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication: **0 657 212 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **94203494.3**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B01J 27/122, B01J 27/138,  
B01J 27/10, C07C 17/156**

(22) Date de dépôt: **01.12.94**

(30) Priorité: **08.12.93 BE 9301354**

(43) Date de publication de la demande:  
**14.06.95 Bulletin 95/24**

(84) Etats contractants désignés:  
**BE DE ES FR GB IT NL SE**

(71) Demandeur: **SOLVAY (Société Anonyme)**  
**Rue du Prince Albert, 33**  
**B-1050 Bruxelles (BE)**

(72) Inventeur: **Derleth, Helmut**  
**Grosse Drakenburger Strasse 58**  
**D-3070 Nienburg (DE)**  
Inventeur: **Adem, Deniz**  
**rue des Merbes 296**  
**B-7133 Binche (BE)**  
Inventeur: **Strebelle, Michel**  
**rue Sombre 84**  
**B-1150 Bruxelles (BE)**

(74) Mandataire: **Marckx, Frieda et al**  
**Solvay S.A.**  
**Département de la Propriété Industrielle**  
**310, rue de Ransbeek**  
**B-1120 Bruxelles (BE)**

(54) **Composition catalytique et procédé d'oxychloration de l'éthylène utilisant une telle composition.**

(57) Composition catalytique comprenant du chlorure de cuivre, du chlorure de magnésium et du chlorure de potassium déposés sur une alumine, utilisable en particulier pour l'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloréthane. Dans les procédés d'oxychloration de l'éthylène à l'oxygène en lit fluide, cette composition catalytique permet d'obtenir un excellent rendement en 1,2-dichloréthane sans provoquer le dépôt de salissures à la surface des tubes du faisceau de l'échangeur thermique disposé dans le réacteur.

**EP 0 657 212 A1**

mm de diamètre. Les compositions catalytiques selon l'invention conviennent pour les procédés d'oxychloration à l'air ou à l'oxygène. Elles sont particulièrement bien adaptées au procédé à l'oxygène, utilisant de l'oxygène pur ou un mélange oxygène/azote plus riche en oxygène que l'air.

Les compositions catalytiques selon l'invention conviennent tout particulièrement pour un procédé d'oxychloration à l'oxygène de l'éthylène en 1,2-dichloréthane dans lequel le catalyseur est sous forme de lit fluidisé. Un tel procédé recourant à une composition catalytique selon l'invention est particulièrement préféré.

Lorsque l'on opère avec un catalyseur disposé en lit fluidisé, la température à laquelle s'effectue la réaction d'oxychloration se situe habituellement entre 200 et 300 °C. De préférence, cette température est comprise entre 220 et 280 °C. Enfin, des bons résultats ont été obtenus à une température située aux environs de 230 - 270 °C.

La pression à laquelle est effectuée la réaction d'oxychloration n'est pas critique en elle-même. Habituellement, on opère avec des pressions comprises entre 0,1 et 1 MPa et de préférence avec des pressions comprises entre 0,1 et 0,8 MPa. La vitesse de fluidisation des compositions catalytiques n'est pas critique en elle-même et dépend essentiellement de la granulométrie du catalyseur et des dimensions de l'appareillage. Généralement, on opère avec des vitesses comprises entre 5 et 100 cm/s. Enfin, le rapport des réactifs mis en oeuvre est le même que celui généralement utilisé dans les procédés antérieurs. D'habitude, on opère avec un léger excès d'éthylène par rapport à la quantité stoechiométrique nécessaire pour réagir avec l'HCl mis en oeuvre. Toutefois, les compositions catalytiques de l'invention permettent indifféremment de travailler avec des excès importants d'éthylène ou au voisinage de la stoechiométrie, voire même en excès d'HCl.

L'invention se trouve plus amplement illustrée par les exemples suivants. Les exemples annotés (c) se rapportent à des exemples donnés à titre comparatif.

#### Exemples 1 à 9

Un catalyseur selon l'invention a été préparé au départ d'une alumine gamma présentant une surface spécifique de 186 m<sup>2</sup>/g, un volume poreux de 0,38 cm<sup>3</sup>/g, un poids spécifique (mesuré par écoulement libre) de 0,75 kg/dm<sup>3</sup> et un diamètre moyen des particules de 50 µm. A environ 800 g de cette alumine a été ajoutée une solution aqueuse d'imprégnation comprenant à l'état dissous du CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, du MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O et du KCl en quantités adéquates pour obtenir, après séchage à 150 °C, environ 1 kg de catalyseur présentant, calculée sous forme métallique par rapport au poids total du catalyseur, une teneur en cuivre de 60 g/kg, une teneur en magnésium de 18 g/kg et une teneur en potassium de 1,3 g/kg. Exprimée en rapport atomique, la proportion entre les différents métaux Cu : Mg : K est de 1 : 0,80 : 0,035.

Les catalyseurs mis en oeuvre dans les exemples 2 à 9 ont été préparés de la même manière que le catalyseur de l'exemple 1, au départ de la même alumine imprégnée par une solution aqueuse renfermant CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O et KCl, LiCl ou NaCl en quantités et proportions adéquates. Les teneurs en métaux dans ces différents catalyseurs sont rassemblées au tableau I.

Ces 9 catalyseurs ont été testés en oxychloration de l'éthylène dans un réacteur micro-pilote en lit fluide, contenant 225 cm<sup>3</sup> de catalyseur. Le catalyseur est fluidisé au moyen des gaz réactifs introduits par le bas au travers d'un filtre métallique fritté. Les conditions opératoires dans lesquelles les tests ont été réalisés sont les suivantes :

- rapport 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/HCl = 1,07 mol/mol
- rapport 4O<sub>2</sub>/HCl = 1,35 mol/mol
- vitesse des gaz : 10 cm/s (par rapport au réacteur vide à pression et température d'essai)
- température : 260 °C
- pression : 0,6 MPa
- temps de séjour : 5 s.

Les produits de réaction quittant le réacteur ont été détendus jusqu'à la pression atmosphérique par une vanne de régulation de pression du réacteur et refroidis dans un piège maintenu à - 20 °C. Les gaz non condensés ont été lavés dans un scrubber à eau avant de balayer une ampoule de prélèvement. Le bilan des produits formés a été effectué au départ d'analyses chromatographiques des produits liquide et gazeux recueillis et du titrage de l'acidité de la solution aqueuse recueillie au pied du scrubber. Le rendement en 1,2-dichloréthane (rapport molaire entre le DCEa formé et l'HCl mis en oeuvre) et la sélectivité en DCEa (rapport molaire entre le DCEa formé et l'éthylène converti) sont présentés au tableau I.

Le dépôt de saillures provoqué par les différents catalyseurs a été mesuré dans un réacteur micro-pilote similaire au réacteur décrit ci-avant mais muni en outre d'un tube en forme de doigt de gant, plongeant verticalement dans le lit fluide. Ce tube en doigt de gant comporte une double paroi dans

laquelle circule une huile maintenue à une température inférieure à la température à laquelle est menée la réaction. Le dépôt de salissures est déterminé visuellement par examen de la surface externe de ce tube en doigt de gant après 20 heures de fonctionnement du réacteur dans les conditions suivantes :

- rapport  $2C_2H_4/HCl = 1,07$  mol/mol
- 5 - rapport  $4O_2/HCl = 1,12$
- vitesse des gaz : 2,5 cm/s
- température dans le lit fluide : 270 °C
- température à la surface externe du tube en doigt de gant : 180 °C.
- pression : 0,7 MPa
- 10 - temps de séjour : 12 s.

Dans ces conditions, les résultats obtenus reflètent le comportement des catalyseurs observé après quelques mois de fonctionnement dans un réacteur industriel. Une cote chiffrée est attribuée aux catalyseurs, en fonction de l'aspect des salissures et de l'endroit auquel elles apparaissent à la surface externe du tube en doigt de gant. A la figure unique, on a schématisé le tube en doigt de gant (1) plongeant dans le lit fluide (2). Le tube comporte 4 zones distinctes : une pointe conique (3), une surface cylindrique (4) plongeant dans le lit fluide (2), une interface (5), située juste au-dessus du lit fluide et une surface cylindrique (6), située hors du lit fluide, au-dessus de l'interface (5). La présence d'un voile, c'est-à-dire d'une fine pellicule adhérente qui ne comprend pas de particules de catalyseur, à la pointe (3) ou à la surface (4) plongeant dans le lit fluide vaut 1 point. La présence d'une croûte, c'est-à-dire d'un dépôt plus épais comprenant des particules de catalyseur adhérent à la surface du tube, vaut 2 points à la pointe (3) et à la surface (4) et 1 point à l'interface (5). Sur la zone de la surface (6) située hors du lit, seule la présence d'agrégats de particules de catalyseurs a parfois été observée et est comptée pour 1 point. La présence sur n'importe quelle zone de la surface du tube de particules de catalyseur non adhérentes n'est pas prise en compte. Une cote de 0 sera donc attribuée à un catalyseur ne provoquant aucun dépôt de salissures lors du test, alors qu'un catalyseur provoquant une apparition importante de salissures, mise en évidence, par exemple, par la présence de croûtes à la pointe (3) (2 points), à la surface (4) (2 points) et à l'interface (5) (1 point) se verra attribuer une cote de 5.

Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau I, qui reprend les compositions des différents catalyseurs testés, les résultats obtenus en oxychloration de l'éthylène ainsi que les mesures de dépôt de salissures.

Les compositions catalytiques des exemples 4 à 9 de comparaison, donnent un bon rendement en 1,2-dichloréthane par rapport à l'HCl et une bonne sélectivité de l'éthylène en 1,2-dichloréthane mais provoquent le dépôt de salissures à la surface du tube en doigt de gant. Par contre, les exemples 1 à 3 démontrent que les compositions selon l'invention ne provoquent aucun dépôt de salissures, tout en procurant une sélectivité et un rendement en 1,2-dichloréthane très élevés.

Tableau I

N° Ex.	Composition			Rendement en DCEa par rapport à HCl (%mol)	Sélectivité en DCEa par rapport à l'éthylène converti (%mol)	Dépôt de salissures (voir texte)			
	teneur poids (g/kg)	proportions atomiques							
	Cu	Mg	Alc	Cu	Mg	Alc			
1	60	18	1,3K	1	0,80	0,035K	98,2	95,4	0
2	59	17	4,7K	1	0,75	0,13K	98,2	96,3	0
3	59	17	8,5K	1	0,75	0,23K	98,2	96,7	0
4 (c)	60	17	2,1Li	1	0,74	0,33Li	97,5	94,9	3
5 (c)	56	17	3,1Li	1	0,79	0,51Li	98,2	96,7	3
6 (c)	60	18	2,1Na	1	0,80	0,10Na	97,9	94,4	1
7 (c)	60	17	4,4Na	1	0,74	0,21Na	98,2	96,0	4
8 (c)	58	17	11K	1	0,77	0,31K	98,2	96,8	1
9 (c)	60	17	17K	1	0,74	0,47K	97,9	97,2	1

## 55 Revendications

1. Composition catalytique comprenant des chlorures de cuivre, de magnésium et de potassium déposés sur une alumine, caractérisée en ce que la composition catalytique contient de 30 à 90 g de cuivre, de

## EP 0 657 212 A1

10 à 30 g de magnésium et de 0,1 à 10 g de potassium, exprimés sous forme métallique, par kilo de composition catalytique.

- 5 2. Composition catalytique selon la revendication 1, contenant de 40 à 80 g de cuivre, de 12 à 25 g de magnésium et de 0,5 à 9 g de potassium, exprimés sous forme métallique, par kilo de composition catalytique.
3. Composition catalytique selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le rapport atomique K/Cu est de 0,01 à 0,30.
- 10 4. Composition catalytique selon la revendication 3, dans laquelle le rapport atomique K/Cu est de 0,025 à 0,25.
- 15 5. Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le rapport atomique K/Mg est de 0,01 à 0,8.
6. Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle les rapports atomiques Cu : Mg : K sont de 1 : 0,5-1,0 : 0,025-0,25.
- 20 7. Composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle l'alumine présente une surface spécifique, mesurée suivant la méthode B.E.T. comprise entre 50 m<sup>2</sup>/g et 250 m<sup>2</sup>/g.
- 25 8. Procédé d'oxychloration de l'éthylène en 1,2-dichloréthane par réaction avec du chlorure d'hydrogène en présence d'air ou d'oxygène, caractérisé en ce que la réaction d'oxychloration est catalysée par une composition catalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
9. Procédé d'oxychloration selon la revendication 8, dans lequel la composition catalytique est sous forme de lit fluidisé.
- 30 10. Procédé d'oxychloration selon la revendication 8, dans lequel l'oxygène est mis en oeuvre est soit sous forme pure, soit sous la forme d'un mélange d'oxygène et d'azote plus riche en oxygène que l'air.

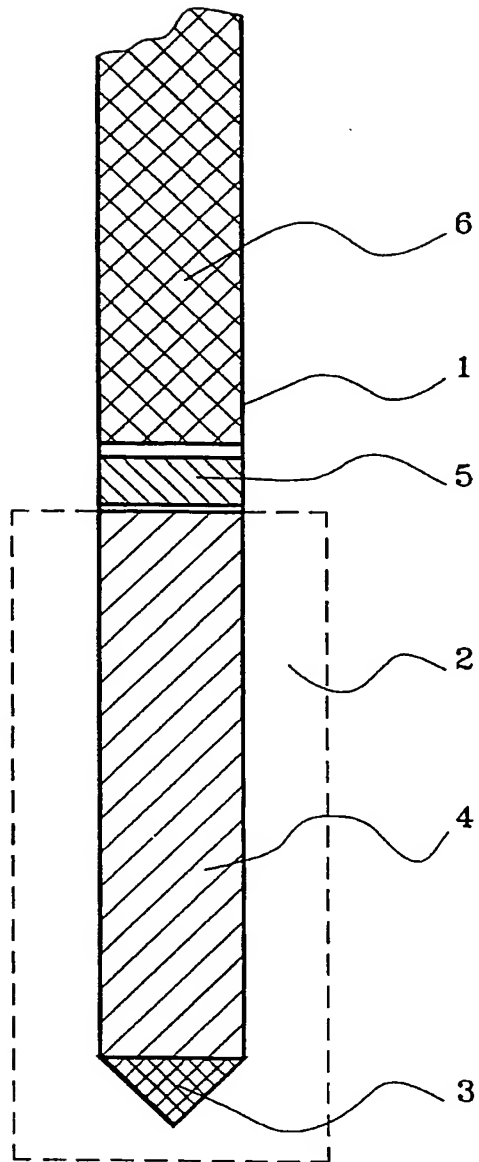
35

40

45

50

55





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 94 20 3494

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 494 474 (SOLVAY) * revendications 3C,4C * * page 4, ligne 55 - page 6, ligne 4 * ---	1-10	B01J27/122 B01J27/138 B01J27/10 C07C17/156
A	US-A-5 004 849 (R. P. HIRSCHMAN) ---		
D,X	EP-A-0 375 202 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) * revendications 1-15 * * page 4, ligne 14 - ligne 25 * ---	1-10	
D,A	EP-A-0 255 156 (SOLVAY) -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			B01J C07C
Lieu de la recherche			Date d'achèvement de la recherche
LA HAYE			15 Février 1995
			Examinateur
			Thion, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

THIS PAGE BLANK